

氏 名	関 勲 基
生 年 月 日	
本 籍	韓 国
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第201号
学 位 授 与 の 日 付	平成9年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	課程博士（学位規則第4条第1項）
学 位 授 与 の 題 目	テトラヘドラル系アモルファス電子材料薄膜の界面 及びバルクにおける欠陥
論 文 審 査 委 員	（主査） 清 水 立 生 （副査） 小 村 照 寿，長谷川 誠 一 久米田 稔，森 本 章 治

学位論文要旨

Abstract

The ESR study reveals that the bottom nitride structure(a-Si:H/a-Si₃N₄:H/fused quartz) has a smaller amount of neutral Si dangling bonds in the interface than the top nitride structure(a-Si₃N₄:H/a-Si:H/fused quartz). A larger amount of charged dangling bonds in the interface, however, exist in the bottom nitride structure than in the top nitride structure. The neutral Si-dangling-bonds, the charged Si-dangling-bonds and the spin centers for the narrow component in the LESR signal are found to be largely concentrated near the interface in comparison with the spin centers for the broad component in the LESR signal. A smaller g-value of 2.014 than those reported so far was observed in H-rich a-Ge:H prepared by magnetron sputtering. Such a small g-value in H-rich a-Ge:H is thought to arise from a local structure around the Ge dangling bond different from that in previously reported samples. ESR signals of a-Ge_{1-x}N_x:H films prepared by magnetron sputtering at 50℃ can be approximately decomposed into two components, suggesting that these two components arise from Ge dangling bonds in the Ge-rich and N-rich phase-separated regions. We prepared the a-Ge_{1-x}N_x:H films at 200℃ with some changes in the preparation condition in order to avoid the oxygen contamination. The films prepared at 50℃ are porous and has a high density of dangling bonds, while the

films prepared at 200°C are more densely packed and has a lower density of dangling bonds. Linewidths of proton NMR spectra at room temperature are narrower than those at liquid nitrogen temperature in all the films. The narrowing is especially remarkable for the films with a small N content. Light induced effects and thermal annealing effects are observed in $a\text{-Ge}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{:H}$ films.

第1章 まえがき

水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) 薄膜は pn制御の成功以来、新しい電子材料として脚光を浴び、大規模な太陽光発電用材料として最も期待されているものである。また、今後大きな成長が見込まれている液晶ディスプレイ駆動用薄膜トランジスタにも応用され、多くの企業で実用化されている。

本研究の目的は現在電子材料として幅広く用いられている $a\text{-Si:H}$ 薄膜とシリコン窒素合金 ($a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$) 薄膜の界面の欠陥と構造を明らかにすること、また $a\text{-Si:H}$ 薄膜と同一のテトラヘドラル系に属しながら広範囲に渡って連続的に光学ギャップを操作できる材料として期待されるゲルマニウム窒素合金 ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$) 薄膜の構造と欠陥の性質を明らかにすることである。

第2章 $a\text{-Si:H}$ 膜と $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 膜の界面における中性及び荷電ダングリングボンドの膜作製順序依存性

電子スピン共鳴 (ESR)、光誘起 ESR (LESR)、光伝導度測定により、 $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 二層膜における界面構造の堆積順序依存性を調べた。その結果、界面での中性 Si ダングリングボンド面密度は、 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ を $a\text{-Si:H}$ の上に堆積した構造 (TN) の方が $a\text{-Si:H}$ を $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ の上に堆積した構造 (BN) よりも大きい。また、BN 構造の方が TN 構造に比べて、界面領域の光伝導度が大きく、ESR 測定結果を支持する結果が得られた。逆に界面での荷電 Si ダングリングボンド面密度は BN 構造の方が TN 構造よりも大きいことが分かった。TN 構造の中性 Si ダングリングボンド面密度が BN 構造の中性 Si ダングリングボンド面密度より大きいのは $a\text{-Si:H}$ 膜の上に $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 膜を堆積するとき、プラズマからの UV 光

によって $\text{a-Si}_3\text{N}_4\text{:H/a-Si:H}$ 界面で中性Siダングリングボンドが増加することによることを明らかにした。

第3章 $\text{a-Si}_3\text{N}_4\text{:H/a-Si:H}$ 多層膜の中性及び荷電欠陥の評価

$\text{a-Si}_3\text{N}_4\text{:H/a-Si:H}$ 界面での欠陥及び水

素の分布状態について測定精度を上げて、より詳細に調べる為、 $\text{a-Si}_3\text{N}_4\text{:H/a-Si:H}$ 多層膜を用いてESR、LESR、電気伝導度、赤外吸収測定を行った。中性Siダングリングボンド、荷電Siダングリングボンド($\text{D}^0\text{-D}^0(\text{dark})$)と光誘起ESRのnarrow成分(N-comp.)に対するスピン中心はbroad成分(B-comp.)に対するスピン中心よりバルク領域に比べて界面領域でより多く存在していることを明らかにした(図1)。

a-Si:H 層厚を75nmとした多層膜試料の中性Siダングリングボンドの密度は250℃アニールで減少、また、350℃以上のアニールで増加することが分かった。これは、それぞれ構造緩和と水素の放出が原因であると思われる。水素の分布もバルク領域に比べて界面領域においてより多く存在している。アニールによる赤外吸収の変化はスピン密度の変化と良い相関関係を示していることが分かった。

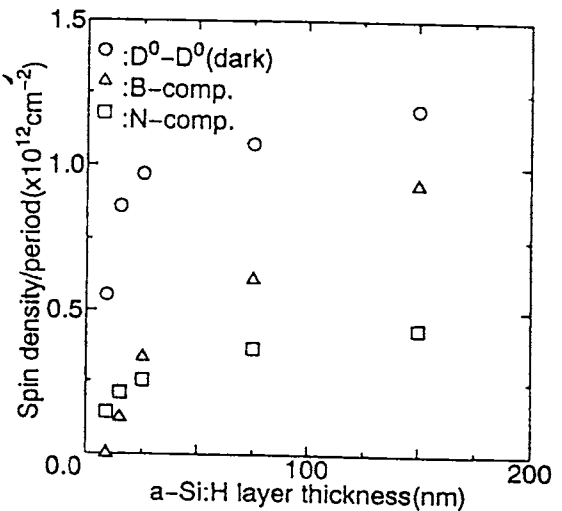


図1 LESR信号の分離におけるSiダングリングボンド成分、broad成分、narrow成分の面密度の a-Si:H 層厚依存性

第4章 マグネトロンスパッタリングによるa-Ge:HのESRと水素の関係

H_2 のガス分圧を変えながらマグネトロンスパッタリング法で作製したa-Ge:H及び100℃から500℃まで温度を上昇しながらアニールしたa-Ge:Hにおいて、g-valueとH含有量の間には良い対応があることを見出した(図2)。拡張Hückel理論を用いたa-Si:Hのg-valueの計算結果から判断して、今回観測された小さいg-valueはHがGeに結合することによってGeダングリングボンドの周囲の構造が柔軟になるために、ダングリングボンドを持つGe原子が隣接の3個のGe原子のつくる平面の方向に移動したことに起因するものと思われる。

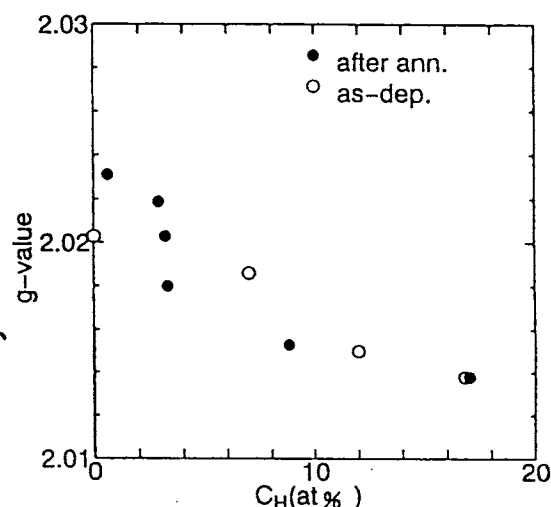


図2 a-Ge:Hにおける水素含有量(C_H)とg-valueの関係

第5章 マグネトロンスパッタリングによるa-Ge_{1-x}N_x:Hの欠陥

低温(50℃)基板上に作製したa-Ge_{1-x}N_x:H膜で、a-Ge_{1-x}N_x:HのESR信号はおおまかに二つの信号の重ね合わせで表すことができる。この二つの信号はg-valueと線幅から判断して、相分離したGe richとN richな領域におけるGeダングリングボンドによるものと考えられる。LESER信号は77Kでは $x \geq 0.29$ 、室温では $x \geq 0.32$ において観測された。この膜には多量の酸素が混入している。実際3配位のO原子によると思われるLESER信号も観測される。

第6章 改善した作製条件によって作製したa-Ge_{1-x}N_x:H膜の欠陥と水素

基板温度を上げ(200℃)、電極間距離(d)と圧力(p)の積($p \times d$)を小さくすることによって、酸素の混入が少ないより緻密な膜が得られた。前章の50℃で作製した膜に比べてこの膜ではESR測定によって中性ダングリングボンド密度が大幅に減少していることが分かった。NMR測定から窒素量が少ないところで

は motional narrowing が顕著で水素は動きやすいことを示している。さらに $\text{a-Ge}_{0.5}\text{N}_{0.5}:\text{H}$ においても $\text{a-Si}:\text{H}$ や $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x:\text{H}$ と類似の光劣化（光照射後の準安定スピン密度の増加）とアニールによる回復現象が存在することを確認した。

学位論文の審査結果の要旨

提出された学位論文を審査委員が個別に検討を行い、平成9年2月10日に行われた口頭発表で質疑を行った後、審査委員会において以下のような結論を得た。

本学位論文は薄膜トランジスタや太陽電池として応用されているテトラヘドラル系アモルファス電子材料薄膜の界面及びバルクにおける欠陥を中心として幅広く研究を行った成果をまとめたものである。内容は大きく分けて3つの部分から成り立っている。第1は薄膜トランジスタとして広く実用化されている水素化アモルファスシリコン ($\text{a-Si}:\text{H}$) とシリコン窒化膜との界面欠陥に関して、 $\text{a-Si}:\text{H}$ 膜を先に堆積させたときと後に堆積させたときとで中性並びに荷電欠陥密度が異なることを電子スピン共鳴によって初めて明らかにし、その原因の考察を行っている。この結果は、今後薄膜トランジスタの性能改善に寄与するものと思われる。第2はスパッタ法で作製したアモルファス Ge 薄膜の欠陥の ESR 信号の g 値が膜中の水素量に関連して変化していることから、欠陥の構造を論じたものである。第3は組成によって光学ギャップを幅広く変化させることが出来る新しい材料であるアモルファス Ge-N 薄膜をスパッタ法で作製し、主としてその欠陥構造を明らかにしたものであり、Ge-N 薄膜において初めて光誘起効果も調べており、太陽電池などへの将来の応用に寄与するものである。

以上のような幅広い研究を行い、有用な知見を得ており、考察も十分行われている。従って、博士の学位に値すると判断する。